

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11170528 A**

(43) Date of publication of application: **29.06.99**

(51) Int. Cl

**B41J 2/045**

**B41J 2/055**

**B41J 2/16**

(21) Application number: **09364172**

(71) Applicant: **RICOH CO LTD**

(22) Date of filing: **16.12.97**

(72) Inventor: **OTA HIDEKAZU**

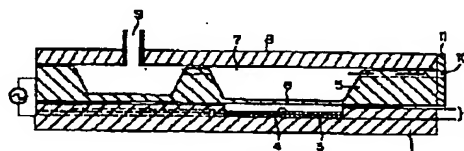
(54) **RECORDING HEAD**

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a recording head in which problems relating to the wettability and corrodibility of ink are solved, stabilized flight of ink is realized while ensuring abrasion resistance and adhesion of coating film is enhanced.

SOLUTION: A recording head comprises a plurality of ports 10 for jetting a recording material, a chamber 7 for applying a jetting pressure to the recording material, and means for pressurising the recording material in the chamber 7 (electrostatic force between a diaphragm 6 and an electrode 3). Pressurized recording material is jetted through the jet port 10 made in a nozzle plate 11. The jetting face of the jet port 10 is coated with a carbon nitride film principally comprising carbon and nitride and partially containing an amorphous or microcrystalline substance. Since water repellency is provided, no liquid drop is formed on the periphery of the jet port and flying direction of ink is settled resulting in a high speed high quality print.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-170528

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月29日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

B 4 1 J 2/045  
2/055  
2/16

B 4 1 J 3/04

1 0 3 A

1 0 3 H

審査請求 未請求 請求項の数11 F D (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平9-364172

(22) 出願日 平成9年(1997)12月16日

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 太田 英一

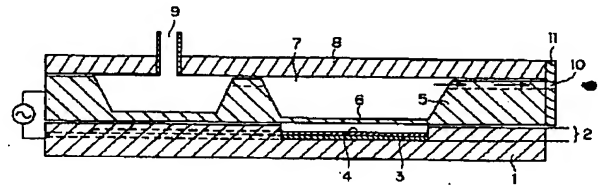
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(54) 【発明の名称】 記録ヘッド

(57) 【要約】

【課題】 インクの濡れ性及び侵食性に絡んだ問題を解決し、安定したインクの飛翔を実現しかつ耐摩耗性をも達成し、更には、コーティング膜の密着力を向上させる。

【解決手段】 記録体を吐出する複数の吐出口10と、記録体に吐出の圧力を与える加圧室7と、該加圧室の記録体を加圧する圧力発生手段(振動板6、電極3との間の静電力)とを備えている。圧力発生手段によって加圧された記録体は、ノズルプレート11に設けられた吐出口10より噴射される。ノズルプレート11の吐出口10の吐出面は炭素と窒素を主構成元素とし非晶質、或いは、微結晶質を一部含む状態の窒化炭素膜で被覆されている。撥水性を有するので、吐出口周辺に液溜り等がでず、インクの飛翔方向が一定となり、ひいては高速、高画質の印刷が実現できる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 記録体を吐出する吐出口と、記録体に吐出の圧力を与える加圧室と、該加圧室内の記録体に圧力を与えるための圧力発生手段とを備えた記録ヘッドにおいて、前記吐出口の吐出面を炭素と窒素を主構成元素とした非晶質、或いは、微結晶質を一部含む状態の窒化炭素膜で被覆したことを特徴とする記録ヘッド。

【請求項2】 記録体を吐出する吐出口と、記録体に吐出の圧力を与える加圧室と、記録体の輸送のための流路と、該加圧室内の記録体を加圧するための圧力発生手段とを備えた記録ヘッドにおいて、少なくとも前記加圧室及び流路の内面を炭素と窒素を主構成元素とした非晶質、或いは、微結晶質を一部含む状態の窒化炭素膜で被覆したことを特徴とする記録ヘッド。

【請求項3】 前記窒化炭素膜の膜厚が7～500nmであることを特徴とする請求項1又は2に記載の記録ヘッド。

【請求項4】 前記窒化炭素膜の元素組成比N/Cが0.15以上であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の記録ヘッド。

【請求項5】 記録体を吐出する吐出口と、記録体に吐出の圧力を与える加圧室と、該加圧室内の記録体を加圧するための圧力発生手段とを備えた記録ヘッドであって、前記圧力発生手段が前記加圧室の一部を形成する振動板と該振動板に対向して設けられた電極との間に印加された電界により動作する静電型アクチュエータである記録ヘッドにおいて、前記電極の一部、或いは、全面が窒化炭素膜で被覆されていることを特徴とする記録ヘッド。

【請求項6】 記録体を吐出する吐出口と、記録体に吐出の圧力を与える加圧室と、該加圧室内の記録体を加圧するための圧力発生手段とを備えた記録ヘッドであって、前記圧力発生手段が前記加圧室の一部を形成する振動板と該振動板に対向して設けられた電極との間に印加された電界により動作する静電型アクチュエータである記録ヘッドにおいて、前記振動板の表面の一部、或いは、全面が窒化炭素膜で被覆されていることを特徴とする記録ヘッド。

【請求項7】 前記窒化炭素膜の膜厚が0.02～10μmであることを特徴とする請求項5又は6に記載の記録ヘッド。

【請求項8】 前記窒化炭素膜の内部応力が500Mpa以下であることを特徴とする請求項1又は2又は5又は6に記載の記録ヘッド。

【請求項9】 前記窒化炭素膜が少なくとも2層からなる積層体であることを特徴とする請求項1又は2又は5又は6に記載の記録ヘッド。

【請求項10】 前記窒化炭素膜と該窒化炭素膜が形成される基体の界面にa-SiCからなる中間層を有することを特徴とする請求項2又は6に記載の記録ヘッド。

【請求項11】 前記窒化炭素膜の中間層中のSi濃度が該窒化炭素膜が形成されている基体に近づくに従って連続的に増加していることを特徴とする請求項2又は6に記載の記録ヘッド。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、記録ヘッド、より詳細には、インクジェットヘッドの廃水処理対策、ヘッド構造体の耐インク性向上対策、静電型ヘッドの電極、振動板の保護対策に関し、その利用分野として、インクジェットヘッドとしてはカラープリント等の高画質印刷、その他には、マイクロポンプ等の流路、内壁等の廃水処理等に適用可能なものである。

## 【0002】

【従来の技術】オンデマンド型インクジェットとしては、液室の壁の一部を薄い振動板にしておき、そこに電気機械変換素子として圧電素子を設け、電圧印加に伴って発生する圧電素子の変形で前記振動板を変形せしめ、液室の圧力を変化させてインクを吐出する方式（ピエゾオンデマンド型）、或いは、加圧室内部に発熱体素子を設け、通電による発熱体の加熱によって気泡を発生せしめ、気泡の圧力によってインクを吐出する方式（バブルジェット方式）が広く一般に知られている。もう一つの別の方式として、静電型インクジェットが提案されている。静電型インクジェットは液室に設けた薄い振動板を静電力で変形させ、その変形によって液室の圧力を上昇させてインクを吐出させるものである。

【0003】特開平5-50601号公報に記載の発明は、シリコンからなる中基板に、ノズル、吐出室、インクキャビティー及び振動板をエッチングにて形成し、インク供給口を有する上基板と前記振動板に対向して電極を設けた下基板とを一体化してヘッドを構成し、振動板と電極間に電界を印加して、前記の原理でインクを吐出させるものである。また、特開平6-71882号公報に記載の発明は、低電圧駆動を目的として、振動板と電極の距離を0.05μm～2.0μmと限定している。

【0004】これら方式は、小型化、高密度化、高速化、高画質化等に適している点で利点であるが、ともに、以下の共通の問題点を有していた。

① 吐出口の表面の一部に液溜りが発生すると、インクの飛翔方向が乱れる。

② 吐出口の全面がインクに覆われると、いわゆるスプラッシュ現象が生じ、インクの散乱が起こり安定した吐出が得られない。

【0005】これらを解決するものとして、例えば、フルオールアルキルアルコキシシラン等（特開昭56-895669号公報）、或いは、ポリビニルアルコール／2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート系樹脂（特開平8-156262号公報）等で、吐出口周辺を廃水処理することが提案されているが、

③ これら有機材料は耐摩耗性のような長期信頼性が劣り実用に問題があった。

④ 更に、インクは一般にアルカリ性が強く液室や吐出口等を侵食するという問題もあった。

【0006】更に、吐出口の目詰まりを防止する目的で、吐出口面をブレード（ゴム製）でワイピングすることもしばしば行われるが、

⑤ この際、コーティング膜が剥離するあるいは摩耗する等の問題が発生する。

【0007】また、先に説明した静電型インクジェット特有の問題点として、

⑥ 微小ギャップ内での放電、あるいは、

⑦ 電極表面を保護する保護膜の絶縁破壊、

⑧ 保護膜の表面に吸着した水分あるいはOH基による電極と振動板との固着等の問題点があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のインクの濡れ性及び侵食性に絡んだ問題を解決し、安定したインクの飛翔を実現し、かつ、耐摩耗性をも達成すること、及び、コーティング膜の密着力を向上させることを目的としてなされたものである。

【0009】本発明は、また、前述の静電型インクジェット特有の問題点を解決するための優れた保護膜及び形成構造を与えることを目的としてなされたものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】請求項1の発明は、記録体を吐出する吐出口と、記録体に吐出の圧力を与える加圧室と、該加圧室内の記録体に圧力を与えるための圧力発生手段とを備えた記録ヘッドにおいて、前記吐出口の吐出面を炭素と窒素を主構成元素とした非晶質、或いは、微結晶質を一部含む状態の窒化炭素膜で被覆したことを特徴とし、もって、吐出口を炭素と窒素を主構成元素とし、非晶質、或いは、微結晶質を一部含む状態の窒化炭素膜で被覆することにより、その撥水性のゆえに吐出口周辺に液溜り等ができないようにして、インクの飛翔方向を一定とし、ひいては高速、高画質の印刷が実現でき、更には、耐摩耗性を向上させるようにしたものである。

【0011】請求項2の発明は、記録体を吐出する吐出口と、記録体に吐出の圧力を与える加圧室と、記録体の輸送のための流路と、該加圧室内の記録体を加圧するための圧力発生手段とを備えた記録ヘッドにおいて、少なくとも前記加圧室及び流路の内面を炭素と窒素を主構成元素とした非晶質、或いは、微結晶質を一部含む状態の窒化炭素膜で被覆したことを特徴とし、もって、少なくとも加圧室及び流路の内面を窒化炭素膜で被覆することにより、前記加圧室及び流路部分のインクによる侵食等を防ぎ、インク成分の変化変質を低減し、かつ、長期使用時のインクの漏洩をも防止し、信頼性の高い記録ヘッドを実現するようにしたものである。

【0012】請求項3の発明は、請求項1又は2の発明において、前記窒化炭素膜の膜厚が7～500nmであることを特徴とし、もって、窒化炭素膜の剥離を防止し、更に高速、高画質、高信頼性の記録ヘッドを実現するようにしたものである。

【0013】請求項4の発明は、請求項1乃至3のいずれかの発明において、前記窒化炭素膜の元素組成比N/Cが0.15以上であることを特徴とし、もって、膜の撥水性をさらに向上し、更に高速、高画質、高信頼性の記録ヘッドを実現できるようにしたものである。

【0014】請求項5の発明は、記録体を吐出する吐出口と、記録体に吐出の圧力を与える加圧室と、該加圧室内の記録体を加圧するための圧力発生手段とを備えた記録ヘッドであって、前記圧力発生手段が前記加圧室の一部を形成する振動板と該振動板に対向して設けられた電極との間に印加された電界により動作する静電型アクチュエータである記録ヘッドにおいて、前記電極の一部、或いは、全面が窒化炭素膜で被覆されていることを特徴とし、もって、電極の一部及び全面を該窒化炭素膜で被覆することにより、窒化炭素膜に表面は水分等が吸着しにくいのを利用して、水分が吸着することによる不安定さ（①ギャップ内の容量変化に起因する振動板変位の変動、②振動板と電極の固着等）を改善し、また、電極の一部に設けた時は、振動板の変位に対して機械的なストッパー機能を持たせ、インク吐出の安定性及び長期信頼性を向上させるようにしたものである。

【0015】請求項6の発明は、記録体を吐出する吐出口と、記録体に吐出の圧力を与える加圧室と、該加圧室内の記録体を加圧するための圧力発生手段とを備えた記録ヘッドであって、前記圧力発生手段が前記加圧室の一部を形成する振動板と該振動板に対向して設けられた電極との間に印加された電界により動作する静電型アクチュエータである記録ヘッドにおいて、前記振動板の表面の一部、或いは、全面が窒化炭素膜で被覆されていることを特徴とし、もって、振動板の表面の一部及び全面を窒化炭素膜で被覆することにより、窒化炭素膜の表面が水分等が吸着しにくいのを利用して、水分が吸着することによる不安定さ（①ギャップ内の容量変化に起因する振動板変位の変動、②振動板と電極の癒着等）を改善し、更に、窒化炭素膜は剛性が高いのを利用して振動板の構造部材をも兼ねさせて、振動板の設計自由度を増大し、また、振動板の一部に設けた時は、振動板の変位に対して機械的なストッパー機能を持たせ、高速、高画質、高信頼性の記録ヘッドを実現するようにしたものである。

【0016】請求項7の発明は、請求項5又は6の発明において、前記窒化炭素膜の膜厚が0.02～10 $\mu$ mであることを特徴とし、もって、吐出の不安定さ（①ギャップ内の容量変化に起因する振動板変位の変動、②振動板と電極の固着等）を改善し、更に、窒化炭素膜の剛

性が高いのを利用して振動板の構造部材をも兼ねさせて、振動板の設計自由度を増大し、また、振動板の一部に設けた時は、振動板の変位に対して機械的なストップ機能を持たせ、高速、高画質、高信頼性の記録ヘッドを実現するようにしたものである。

【0017】請求項8の発明は、請求項1又は2又は5又は6の発明において、前記窒化炭素膜の内部応力が500Mpa以下であることを特徴とし、もって、窒化炭素膜の剥離を防止でき、長期信頼性に優れた高速、高画質の記録ヘッドを実現するようにしたものである。

【0018】請求項9の発明は、請求項1又は2又は5又は6の発明において、前記窒化炭素膜が少なくとも2層からなる積層体であることを特徴とし、もって、窒化炭素膜の剥離を防止し、長期信頼性に優れた高速、高画質の記録ヘッドが実現するようにしたものである。

【0019】請求項10の発明は、請求項2又は6の発明において、前記窒化炭素膜と基体の界面にa-SiCからなる中間層を設けたことを特徴とし、もって、基体と窒化炭素膜の密着力を向上させて、窒化炭素膜の剥離を防止し、長期信頼性に優れた高速、高画質の記録ヘッドを実現するようにしたものである。

【0020】請求項11の発明は、請求項2又は6の発明において、前記窒化炭素膜の中間層中のSi濃度が基体に近づくに従って連続的に増加していることを特徴とし、もって、基体と窒化炭素膜の密着力を向上させて窒化炭素膜の剥離を防止し、長期信頼性に優れた高速、高画質の記録ヘッドを実現するようにしたものである。

【0021】

【発明の実施の形態】図1は、本発明による静電型インクジェットヘッドの要部構成例を示す図で、同図はインクジェットヘッドの断面を示し、図中の矢印はインクの移動、吐出方向を示しており、先端には吐出口10が設けられているノズルプレート11が設置されている。基板1の上には電極3とそれに対向する振動板6とのギャップを一定に保つための凹部2が設けられている。電極3上には電気的な絶縁を保つために保護層4が形成されている。更に、基板5には振動板6及び加圧室7となる凹部が形成されている。基板8にはインク供給口9が形成されており、基板1、基板5、基板8を順次接合してインクジェットヘッドが完成されている。

【0022】ここで、基板1、5、8の材料としては、ガラス（とくにはパイレックス#7740、#7070、#7059等）或いは結晶シリコンが、微細加工の面からはのぞましいが、とくにこれらに限定されるものではない。但し、基板5に関しては電圧を印加するために抵抗の低い材料が望ましく、この意味では低抵抗の結晶シリコンが好適である。いま、電極3と振動板6の間に電界を印加すると両者間に働く静電引力によって振動板6が電極3側にたわむように変形する。この状態で電界を零にすると、振動板6はその復元力でもとにもど

り、加圧室7内のインクに圧力がかかり、インクが吐出する。

【0023】図2は、図1に示したノズルプレート11の詳細を説明するための拡大斜視図で、ノズルプレート11の表面には、図示のように、インク吐出口を被服するように炭素と窒素を主構成元素とし、非晶質或いは微結晶質を一部含む状態の窒化炭素膜12が設けられている。窒化炭素膜12の表面エネルギーは低く撥水性が確保され、インクの吐出安定性を向上することができる。

【0024】図3は、本発明の他の実施例を説明するための要部拡大図で、図示のように、振動板6及び加圧室7のインクと接する側に窒化炭素膜12が設けられている。窒化炭素膜12は強靱な化学耐性を有しており、これにより加圧液室及び流路等インクと直接、接する部分の構造体がインクに侵食されインク成分が変化変質するのを防止できる。

【0025】ここで、本発明の窒化炭素膜についてその製法及び特性について説明する。窒化炭素膜を形成するためには、炭素源として有機化合物ガス、特に、炭化水素ガスが、また、窒素源として窒素を含有する化合物が夫々用いられる。これら原料ガスにおける相状態は常温常圧において必ずしも気体である必要はなく加熱あるいは減圧によって溶解、蒸発、昇華等を経て気化しうるのであれば液体でも固体でも使用可能である。

【0026】炭素源としては $C_2H_6$ 、 $C_3H_8$ 、 $C_4H_{10}$ 等のパラフィン系炭化水素、 $C_2H_4$ 等のアセチレン系炭化水素あるいはジオレフィン系炭化水素、更には芳香族系炭化水素などすべての炭化水素を含むガスが使用できる。さらに、炭化水素以外でも、例えば、アルコール類、ケトン類、エーテル類、エステル類、CO、 $CO_2$ 等少なくとも炭素原子を含む化合物であれば使用可能である。また、窒素源としては、 $N_2$ 、 $NH_3$ 、 $N_2O$ 、ピリジン等が使用できる。

【0027】本発明における原料ガスからの窒化炭素膜の形成方法としては成膜活性種が直流、低周波、高周波、あるいはマイクロ波等を用いたプラズマ法により生成されるプラズマ状態を経て形成される方法が好ましいが、大面積化、均一向上、成膜温度の低温化等の目的で磁場効果をも併用した方法（ECRプラズマCVD法等）が更に好ましい。その他にもイオンプレーティング、クラスターイオンビーム等により生成されるイオン状態を経て形成しても良いし、ECRスパッタあるいはスパッタ等により生成される中性粒子から形成しても良い。但し、スパッタ或いはイオンプレーティング法の場合には、原料として固体ターゲットを使用する必要があり、通常は高純度のグラファイトターゲットを用いた。

【0028】上述のようにして作製される窒化炭素膜の成膜条件の一例はプラズマCVDの場合おおよそ表1に

示す通りである。

【0029】

【表1】

R F パワー	0.5～50W/cm <sup>2</sup>
圧 力	10 <sup>-1</sup> ～300Pa
堆 積 温 度	室温～900℃
基板バイアス	-100～-1000V

【0030】このようにして得られた窒化炭素膜は炭素と窒素を主要な構成元素とし、非晶質及び微結晶質の少なくとも一方を含む膜状物質であった。窒化炭素膜の特徴は以下のとおりである。

- ① 気相成長で比較的低温で合成できる。
- ② 膜の表面エネルギーで低く撥水性がある。
- ③ 化学的安定性に優れている（concアルカリまたは酸に24時間浸漬して重量変化がない）。
- ④ 硬度が高くかつ摩擦係数が小さい（0.3～0.1）ので耐摩耗性が優れている。
- ⑤ 比抵抗が大きく（10<sup>7</sup>～10<sup>12</sup>Ω・cm）かつ絶縁性に優れている。

これらの特性に鑑み窒化炭素膜は本発明の目的を達成するためには好適な材料であった。

【0031】上述のようにして得られた膜のうち、撥水性、耐摩耗性の向上の目的に適している窒化炭素膜の膜厚は7～500nmであった。7nm以下では基板の表面性にもよるが膜が連続的でなくなるためにコーティング膜としての機能が著しく低下し、かつ、長期使用時における摩耗によって機能の劣化が著しい。さらに、500nm以上ではコーティングの際にノズル口径及び形状が所望のものから著しくずれてしまう。これらの理由から膜厚の範囲としてより好ましいは15～400nmであった。

【0032】更に、本出願人は膜の硬度と耐摩耗性を向上すべく鋭意研究した結果、膜中組成比N/C及びC-Nの結合様式が特にそれらに影響を与えていることを見出した。実験結果をまとめれば、N/C比は0.1～0.5の範囲で変化し、一方、ヌーブ硬度はN/C比が0.15以上であれば約3000以上の値を示した。さらに、作製条件とC-Nの結合様式との関係をXPS装置に用いて調べた結果、基板に印加されるバイアス電圧が高くなるに従って、それまでピリジンライクあるいはアニリンライクはSP<sup>2</sup>平面構造だったものが次第に三次元的なC-N構造に変化していくことが明らかとなった。膜の硬度はN/C比とC-Nの結合様式の両方に依存している。

【0033】次に、図1で説明した静電型インクジェット特有の問題点として、

- ① 微小ギャップ内での放電あるいは、
- ② 電極表面を保護する保護膜の絶縁破壊、
- ③ 保護膜の表面に吸着した水分あるいはOH基による

電極と振動板との固着、等の問題点があった。

本発明は、かかる静電型特有の問題点を解決するための優れた保護膜及び形成構造をも与えるものである。

【0034】図4は、本発明の他の実施例を説明するための要部概略構成図で、図4(A)は、電極3の表面全面にわたって窒化炭素膜13を設けたものである。従来素子では電極の保護膜としてはSiO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>等の無機酸化物が使用されていた。電極及び保護膜の表面には空気中の水分、-OH基が吸着しており、電極と保護膜が接触した場合に、水素結合的な化学結合が生じ電圧を零にしても両者が固着した状態のままになってしまう。この現象は電極を透明電極にしたときに特に著しい。

これに対して窒化炭素膜は水分、-OH基の吸着量が非常に少なく、上記のような問題は生じなかった。更に、窒化炭素膜は比抵抗及び絶縁耐圧が高く、電気的な絶縁層の機能を果たすと言うまでもない。図4

(B)は、電極3上の一部だけに窒化炭素膜13'を設けたもので、この構成でも上記目的は達成できる。

【0035】図5は、窒化炭素膜14を振動板6側に設けた構成例を示す図で、図5(A)は振動板6の表面全面にわたって窒化炭素膜14を設けたものであり、図5(B)の振動板6上の一部だけに窒化炭素膜14'を設けたものである。この場合も窒化炭素膜の主機能は、図4で説明した場合と同様、電極と振動板の固着防止及び電気絶縁であるが、この構成の特徴は上記主機能に加えて、窒化炭素膜が振動板の一部としても機能するところにある。すなわち、図5(A)のように振動板の全面にコートしたときは、振動板6は窒化炭素膜14と基体とで構成された複合体となり、両者の厚さと物性（ヤング率、強靱性）とによって自由に設計できる。更に、窒化炭素膜は化学耐性が優れているために、振動板形成時のマスク層をもかねることができるというメリットもある。

【0036】上記の構成において、部分的に窒化炭素膜を設ける場合（機械的なストッパー及び絶縁層として作用する場合）では、その膜厚は0.02μm以上必要であった。これ以下では、①ピンホールの確率が急増し絶縁耐圧が十分ではなくなる、②ストッパーとしての機能が著しく低下するために実用に供せない。一方、振動板の一部を構成する場合には、10μm以上では振動板のトータルの剛性が高くなりすぎて、インクを吐出するのに十分な変位が得られない。従って、この構成における窒化炭素膜の膜厚は0.02～10μmであることが望ましい。また、膜厚の均一性、制御性の観点及び膜剥離の観点から0.1～5μmが更に好ましい範囲であった。

【0037】一方、窒化炭素膜は内部応力が通常では大きく（1000Mpa度）、基体の表面状態にも依存するが、厚く堆積しようとする膜剥離を起こしやすかった。本出願人は、この点を解決すべく膜質の改良を試み

た結果、膜の電気的、熱的安定性及び比抵抗、誘電率は従来膜と同等で、内部応力を従来の1/2以下に低減することに成功した。具体的には、製膜時の原料ガスとして主構成元素ガスと希ガス(He, Ar, Ne, Xe, Kr等)あるいは水素ガスを混合したガスを使用することで達成できる。低応力膜の得られる製膜条件を表2にまとめた。

【0038】

【表2】

新製膜条件	
RFパワー	0.05~5W/cm <sup>2</sup>
圧力	0.2~100Pa
主構成ガス濃度	3~50流量%
堆積温度	室温~300℃
基板バイアス	-100~-500V

	製造中の剥離頻度	連続通紙テスト後(1000hr)
従来膜	6~12%	18~27%
低応力膜	0%	0%

【0041】さらに、図6に示すように、窒化炭素膜自体を少なくとも2層からなる積層構成とすることによって付着力と耐摩耗性及び撓水性の劣化の少ないコート膜を得ることができる。すなわち、図6に示すように基体1と接する側に低応力な第一の窒化炭素膜15aを堆積し、さらにその上に内部応力は大きい硬度が比較的高い膜第二の窒化炭素膜15bを積層することにより、両者の特徴をあわせ持つコート膜15を得ることができる。製膜の過程においては、上記2種類の膜は連続的に製膜することが望ましい。第1の窒化炭素膜15aを堆積してから一度大気開放してしまうとその表面に空気中の不純物ガスが吸着し、第二の窒化炭素膜15bとの界面に密着性を劣化させる層が形成されてしまう。第一の窒化炭素膜15aの膜厚としては5~100nmが適当であった。

【0042】次に、図7に示すように、主にSiを基体としたときに、基体1との界面にa-SiCからなる中間層16を設け窒化炭素膜17の密着力を向上せしめた。SiCはSi原子とC原子が存在しているためにSi基体並びに窒化炭素膜17に対する密着性がともに優れている。さらに、a-SiCはP-CVD法にて作製できるのみでなく、条件も窒化炭素膜のそれに非常に近い。具体的には、窒化炭素膜の原料ガスの一方である炭化水素系ガスにシラン系のガス(SiH<sub>4</sub>, Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, SiH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>等)を所望量、混合したガスを使用すればよい。従って、a-SiCと窒化炭素膜は同一装置を用いて、原料ガスの組成を徐々に切り替えることによって容易に積層できる。上記の点は製造上大きな利点となる。中間層16としてのa-SiCは膜厚は15nm程度であれば十分な効果がある。

【0043】Si濃度とC濃度の関係を図8(A)に示

【0039】表2から混合ガスを使用し、より低パワー、高圧力の条件範囲で低応力の窒化炭素膜が得られることがわかる。こうして得られた200nmの膜のガラス基板に対する付着強度を従来膜と比較すると、表3のようになった。剥離頻度は100mm角の基板内で発生した剥離エリアの面積%である。

【0040】

【表3】

す構成を採用することにより、主にSiを基体としたときの窒化炭素膜の密着性をさらに強固なものにすることができる。本発明の構成は、図8(B)に拡大して示すように、基体1に近づくにしたがって中間層(a-SiC)16中のSiの濃度が連続的に増加するようにした(C濃度に注目すれば減少する)ことを特徴としており、これにより基体1と中間層16の接合部には明確な界面が存在しなくなる。従って、界面からの剥離等は生じない。このような構成の膜を作製するためには、a-SiC製膜初期に供給する原料ガスはその混合比(=シラン系ガス/炭化水素系ガス)を無限大(100%シラン系)とし、製膜が進むにしたがって徐々に混合比を連続的に減少させてゆき、窒化炭素膜17に近づくに従って混合比を1/1にし化学量論比に近いa-SiC膜を作製する。最終的にはその上に窒化炭素膜を形成する組成比(例えば、窒素源ガス/炭化水素系=1/1)の原料ガスを供給すればよい。

【0044】(実施例1)図1のような静電気型インクジェットの作製法を説明する。最初に、基板1に振動板6と電極3の間隔を制御する凹部2の形成方法について述べる。凹部の形成には大別して、エッチング法と堆積法とがある。まず、図9に従ってエッチング法を説明する。基板1表面に凹部以外のパターン(凸部21)に相当するレジストパターン22を形成し基板をエッチングし、レジストを除去すれば凹部2が形成できる。基板としてはパイレックスガラス#7740を使用し、エッチャントはBHFであった。

【0045】一方、堆積法は上記のエッチング法の丁度逆で、図10に示すように、基板1に、凸部21(凹部2の逆のパターン)に相当する厚さの絶縁膜23を堆積し、凸部21に相当するレジストパターン22を使用し



てエッチングを行い、凹部2を形成した。絶縁膜には後工程の陽極接合性を考慮して、パイレックスガラス#7740を使用してスパッタ法にて作製した。エッチング法と堆積法を比較すれば、高さ方向の寸法制御性を考慮すれば、堆積法の方が優れている。凹部の形成方法は上記に限定されるわけではなく、所謂マイクロマシーニングの手法を適用できる。

【0046】次に、電極3及び保護層4の形成方法について説明する。凹部2の形成された基板1上に電極材料として、主として、金属材料の薄膜をスパッタ法、蒸着法、EB蒸着法等の気相合成法にて堆積せしめ、フォトリソ、エッチングにて電極3とした。より具体的には金属材料とし、Ti/Pt, Ni, Cu, W, Ta, Ni-Cr, Cr等を用いて膜厚0.05から1.0ミクロン形成した。金属のほかに透明導電体(ITO, ZnO, SnO)等が使用できるが、これらの材料に特に限定されるものではない。ただし、Ti/Ptなどのエッチングしにくい材料ではリフトオフ法を採用してパターンニングした。また、保護層材料としては、SiO<sub>2</sub>, SiN<sub>x</sub>, SiO<sub>y</sub>N<sub>x</sub>等の無機絶縁膜が使用され、スパッタ法、蒸着法、EB蒸着法等の気相合成法にて堆積せしめフォトリソ、エッチングにて保護層4とした。

【0047】さらに、振動板6(基板5)の作製方法を説明する。Si(110)の両面にSiO<sub>2</sub>を2ミクロンつけたものを基体として、その上の振動板に対応した位置のSiO<sub>2</sub>をエッチングして開口部をあけて、その部分のSiのみをKOH水溶液(数%~約45%)をエッチャントとして、80℃において振動板の厚さまで異方性エッチングした。このほかにウェットの異方性エッチャントとしてはヒドラジン、TMHAなどが使用できる。また、Siの高ドーパ層を利用した選択エッチングやPN接合基板の電気化学的手法によるエッチストップ等を利用すれば振動板厚の制御性向上が図れる。

【0048】次に、天井板の役目を果たす基板8としては、陽極接合、或いは、直接接合が可能な基板、具体的には、パイレックスガラス、Si基板等を囲い、これらをエッチングしてインク供給口9を取り付けた。このようにして作製された基板1, 5, 8を順次接合し、先端に吐出口10を設けたノズルプレート11を固着して図1に示したような一般的な静電型ヘッドを完成した。なお、接合条件は温度320℃、電圧100V程度であった。

【0049】本実施例は、上述のようにして得られたヘッドの吐出口面に、図2に示したように、窒化炭素膜12を設け、さらに加圧室及び流路にも図3のごとく窒化炭素膜12を配置したものである。窒化炭素膜は表4に示す製膜条件で約100nm形成した。

【0050】

【表4】

RFパワー	10W/cm <sup>2</sup>
圧力	2Pa
堆積温度	250℃
原料ガス	N <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> =6/14sccm
基板バイアス	-450V

【0051】また、本実施例のヘッド吐出口面の水との接触角変化は表5の通りであった。

【0052】

【表5】

初期接触角	耐久試験後接触角	印字状態の変化
83°	75°	△

耐久試験：ワイピング1万回

△：多少着弾精度が劣化するが  
実用上許容されるレベル

【0053】さらに、1000hr放置後の液室内のインクを成分分析した結果、Si成分は検出されなかった。

【0054】(実施例2)静電型ヘッドに関しては、実施例1とほぼ同様な作製プロセスによって作製したものを使用した。本実施例はヘッドの吐出口面に元素組成比N/Cが0.2の窒化炭素膜を設けたものである。窒化炭素膜の膜厚は約200nmであり、製膜条件は表6に示した通りであった。

【0055】

【表6】

RFパワー	10W/cm <sup>2</sup>
圧力	5Pa
堆積温度	200℃
原料ガス	NH <sub>3</sub> /CH <sub>4</sub> =10/10sccm
基板バイアス	-300V

【0056】こうして得られたヘッドを上記実施例と同様な試験を行ったところ、以下の結果が得られた。これより表7に示すように耐摩耗性と撥水性が向上したことがわかる。

【0057】

【表7】

初期接触角	耐久試験後接触角	印字状態の変化
85°	80°	○

耐久試験：ワイピング1万回

○：多少着弾精度が劣化がほぼないレベル

【0058】(実施例3)静電型ヘッドに関しては、実施例1とほぼ同様な作製プロセスによって作製したものを使用した。本実施例は電極3の表面全面或いは一部分に保護層として、以下にあげる2種類の窒化炭素膜を設けたものである。まず、(a)第一番目は膜の内部応力が500Mpa以下の窒化炭素膜を電極全面に被覆した



ものであり、膜厚は約150nmであり、製膜条件は表8に示す通りであった。

【0059】

【表8】

R F パワー	10W/cm <sup>2</sup>
圧 力	20Pa
堆 積 温 度	室温
原 料 ガ ス	NH <sub>3</sub> /CH <sub>4</sub> /He=5/5/10sccm

【0060】上述のようにして得られた窒化炭素膜の内部応力は約400Mpaであった。さらに、50V駆動におけるヘッドの連続動作試験(1000hr)を行ったところ、絶縁破壊による故障或いは電極と振動板の固着等は生じなかった。

【0061】次に、第二番目の例として窒化炭素膜が2層構成をとっているヘッドを作製した(ヘッドの基本構

成は図1のものと同等である)。電極3と接する側に低応力な第一の窒化炭素膜を堆積し、さらにその上に内部応力は大きい硬度が比較的高い膜第二の窒化炭素膜を堆積した。それぞれの膜の製膜条件及び膜厚は表9の通りであった。

【0062】

【表9】

	第一窒化炭素膜	第二窒化炭素膜
R F パワー	15W/cm <sup>2</sup>	5W/cm <sup>2</sup>
圧 力	50Pa	1Pa
堆 積 温 度	150℃	200℃
原 料 ガ ス	NH <sub>3</sub> /CH <sub>4</sub> /He=5/5/10sccm	NH <sub>3</sub> /CH <sub>4</sub> =10/10sccm
膜 厚	70nm	130nm

【0063】上述のようにして得られたヘッドに50V印加し、連続動作試験(1000hr)を行ったところ、絶縁破壊による故障、或いは、電極と振動板の固着による故障は皆無であった。さらに、窒化炭素膜と電極との密着力の評価としてスクラッチ試験を行ったところ、表10に示すように、従来の通常の窒化炭素膜単層の場合と比較して、上記2例の窒化炭素膜の密着力は著しく改善されていることがわかる。

【0064】

【表10】

	引掻き荷重(g)
従 来 膜	30
(a)の場合	57
(b)の場合	110

(a) : 表8の例の場合

(b) : 表9の例の場合

【0065】(実施例4)静電型ヘッドに関しては、実施例1とはほぼ同様な作製プロセスによって作製したものを使用した。本実施例は振動板6の電極3と対向する側の表面全面に保護層、或いは、保護層兼、振動板の一部として、以下にあげる2種類の窒化炭素膜を設けたものである。まず、第一番目は保護層として機能するもので、(c)窒化炭素膜と振動板の界面にa-SiCを設けた構成である。それぞれの膜の製膜条件及び膜厚は表11に示す通りであった。

【0066】

【表11】

	a-SiC	窒 化 炭 素 膜
R F パワー	15W/cm <sup>2</sup>	5W/cm <sup>2</sup>
圧 力	10Pa	1Pa
堆 積 温 度	250℃	150℃
原 料 ガ ス	CH <sub>4</sub> /SiH <sub>4</sub> =5/5sccm	NH <sub>3</sub> /CH <sub>4</sub> =10/10sccm
膜 厚	20nm	130nm

【0067】上述のようにして得られたヘッドに50V印加し、連続動作試験(1000hr)を行ったところ、絶縁破壊による故障、或いは、電極と振動板の固着による故障は皆無であった。

【0068】次に、第二番目の例は保護層兼、振動板の一部として機能するもので、(d)中間層(a-SiC)中のSi濃度が基体(振動板6)に近づくにしたがって連続的に増加する構成をとっている(ヘッドの基本

構成は図1のものと同等である)。このような膜を作製するには、図11に示すように、原料ガスの組成を時間とともに変化させながら製膜すればよい。原料ガス以外の固定条件及び膜厚は表12の通りであった。

【0069】

【表12】

	固 定 条 件
R F パワー	10W/cm <sup>2</sup>
圧 力	5Pa
堆 積 温 度	150℃
膜 厚	3μm (トータル)

【0070】上述のようにして得られたヘッドに50V印加し、連続動作試験(1000hr)を行ったところ、絶縁破壊による故障、或いは、電極と振動板の固着による故障は皆無であった。また、この時のSi振動板の板厚とヤング率はそれぞれ2μ, 1.88×10<sup>4</sup>Kg/mm<sup>2</sup>であり、窒化炭素膜の板厚とヤング率はそれぞれ3μ, 5.0×10<sup>4</sup>Kg/mm<sup>2</sup>であったので、両者が積層されてできた振動板の特性、板厚と合成されたヤング率はそれぞれ5μ, 3.75×10<sup>4</sup>Kg/mm<sup>2</sup>とSi単独のときよりも改善されていることがわかる。

【0071】さらに、窒化炭素膜と振動板との密着力の評価としてスクラッチ試験を行ったところ、表13に示すように、従来の通常の窒化炭素膜単層の場合と比較して、上記2例(c), (d)の窒化炭素膜の密着力は著しく改善されていることがわかる。ただし、(d)の場合の膜厚はトータル150nm

【0072】

【表13】

	引掻き荷重(g)
従 来 膜	45
(a)の場合	75
(b)の場合	140

【0073】

【発明の効果】請求項1の発明によると、記録体を吐出する複数の吐出口と、記録体に吐出の圧力を与える加圧室と、該加圧室内の記録体に圧力を与えるための圧力発生手段とを備えた記録ヘッドにおいて、前記吐出口の吐出面を炭素と窒素を主構成元素とし非晶質、或いは、微結晶質を一部含む状態の窒化炭素膜で被覆したので、該窒化炭素膜の撥水性のゆえに吐出口周辺に液溜り等ができず、インクの飛翔方向が一定となり、ひいては高速、高画質の印刷が実現でき、更には、耐摩耗性が向上する。

【0074】請求項2の発明によると、記録体を吐出する複数の吐出口と、記録体に吐出の圧力を与える加圧室と、記録体の輸送のための流路と、前記加圧室内の記録体を加圧するための圧力発生手段とを備えた記録ヘッドにおいて、少なくとも前記加圧室及び流路の内面を炭素と窒素を主構成元素とし非晶質、或いは、微結晶質を一部含む状態の窒化炭素膜で被覆したので、前記加圧室及び流路部分のインクによる侵食等を防げることができ、従って、インク成分の変化変質が低減でき、かつ、長期使用時のインクの漏洩をも防止でき、信頼性の高い記録

ヘッドが実現できる。

【0075】請求項3の発明によると、請求項1又は2の発明において、前記窒化炭素膜の膜厚を7～500nmとしたので、窒化炭素膜の剥離を防止でき、かつ、請求項1, 2に効載した効果が有効に発揮され、高速、高画質、高信頼性の記録ヘッドが実現できる。

【0076】請求項4の発明によると、請求項1乃至3のいずれかの発明において、前記窒化炭素膜の元素組成比N/Cが0.15以上であるので、膜の撥水性がさらに向上され、高速、高画質、高信頼性の記録ヘッドが実現できる。

【0077】請求項5の発明によると、記録体を吐出する複数の吐出口と、記録体に吐出の圧力を与える加圧室と、記録体の輸送のための流路と、前記加圧室内の記録体を加えるための圧力発生手段とを備えた記録ヘッドにおいて、前記圧力発生手段が加圧室の一部を形成する振動板とそれに対向して設けられた電極との間に印加された電界により動作する静電型アクチュエータである記録ヘッドにおいて、電極の一部、或いは、全面が該窒化炭素膜で被覆されているので、窒化炭素膜の表面に水分等が吸着しにくく、水分が吸着することによる不安定さ

(①ギャップ内の容量変化に起因する振動板変位の変動、②振動板と電極の固着等)が改善される。また、電極の一部に設けた時は、振動板の変位に対して機械的なストッパーの機能を果たし、従って、インク吐出の安定性及び長期信頼性が向上する。

【0078】請求項6の発明によると、記録体を吐出する吐出口と、記録体に吐出の圧力を与える加圧室と、記録体の輸送のための流路と、前記加圧室内の記録体を加圧するための圧力発生手段とを備えた記録ヘッドであって、前記圧力発生手段が加圧室の一部を形成する振動板とそれに対向して設けられた電極との間に印加された電界により動作する静電型アクチュエータである記録ヘッドにおいて、振動板の表面の一部、或いは、全面が該窒化炭素膜で被覆されているので、窒化炭素膜の表面に水分等が吸着しにくく、水分が吸着することによる不安定さ(①ギャップ内の容量変化に起因する振動板変位の変動、②振動板と電極の癒着等)が改善される。更に、窒化炭素膜は剛性が高く振動板の構造部材をも兼ねることが出来るため、振動板の設計自由度が増大する。一方、振動板の一部に設けた時は、振動板の変位に対して機械的なストッパーの機能を果たす。従って、高速、高画質、高信頼性の記録ヘッドが実現できる。

【0079】請求項7の発明によると、前記窒化炭素膜の膜厚が0.02～10μmであるので、吐出の不安定さ(①ギャップ内の容量変化に起因する振動板変位の変動、②振動板と電極の癒着等)が改善される。更に、窒化炭素膜は剛性が高く振動板の構造部材をも兼ねることが出来るため、振動板の設計自由度が増大する。一方、振動板の一部に設けた時は、振動板の変位に対して機械

的なストッパーの機能を果たす。従って、高速、高画質、高信頼性の記録ヘッドが実現できる。

【0080】請求項8の発明によると、請求項1又は2又は5又は6の発明において、前記窒化炭素膜の内部応力が500Mpa以下であるので、窒化炭素膜の剥離が防止でき長期信頼性に優れた高速、高画質の記録ヘッドが実現できる。一般に窒化炭素膜は内部応力が大きく厚膜に堆積すると膜剥離が起こるが、本発明によると、内部応力の小さな成膜方法を提供することができる。

【0081】請求項9の発明によると、請求項1又は2又は5又は6の発明において、前記窒化炭素膜が少なくとも2層からなる積層構造（下層に内部応力の小さな膜を上層には内部応力は大きい硬度の高い膜を配置する）であるので、窒化炭素膜の剥離が防止でき、長期信頼性に優れた高速、高画質の記録ヘッドが実現できる。

【0082】請求項10の発明によると、請求項2又は6の発明において、前記窒化炭素膜と基体の界面にa-SiCからなる中間層を設けたので、基体と窒化炭素膜の密着力が向上し、窒化炭素膜の剥離が防止でき長期信頼性に優れた高速、高画質の記録ヘッドが実現できる。

【0083】請求項11の発明によると、請求項2又は6の発明において、前記窒化炭素膜の中間層中のSi濃度が基体に近づくに従って連続的に増加しているのので、基体と窒化炭素膜の密着力が向上し窒化炭素膜の剥離が防止でき長期信頼性に優れた高速、高画質の記録ヘッドが実現できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明による静電型インクジェットヘッドの要部断面構成図である。

【図2】 本発明によるノズルプレートの一例を説明するための拡大斜視図である。

【図3】 本発明の他の実施例を説明するための要部拡大図である。

【図4】 本発明による静電型インクジェットヘッドの他の実施例を説明するための要部概略断面構成図である。

【図5】 本発明による静電型インクジェットヘッドの他の実施例（窒化炭素膜を振動板側に設けた例）を示す要部概略断面図である。

【図6】 窒化炭素膜を2層から成る積層構造とした場合の例を示す要部概略構成図である。

【図7】 基板と窒化炭素膜の間に中間層を設けた場合の例を示す要部概略構成図である。

【図8】 Si濃度とC濃度を関係を示すための図である。

【図9】 基板に凹部を形成する方法の一例を説明するための図である。

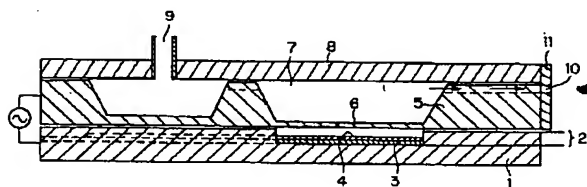
【図10】 基板に凹部を形成する方法の他の例を説明するための図である。

【図11】 保護層兼振動板に機能する膜を形成する方法の一例を説明するための図である。

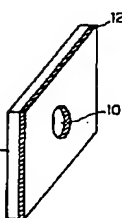
【符号の説明】

1…基板、2…凹部、3…電極、4…保護層、5…基板、6…振動板、7…加圧室、8…基板、9…インク供給口、10…吐出口、11…ノズルプレート、13、13'、14、14'…窒化炭素膜、16…中間層、17…窒化炭素膜、21…パターン凹部、22…レジスト、23…絶縁膜。

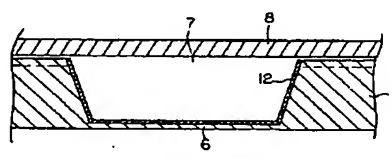
【図1】



【図2】

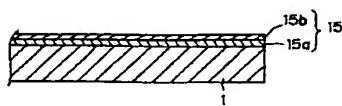


【図3】

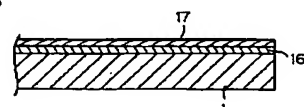


【図10】

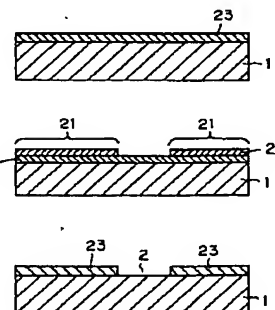
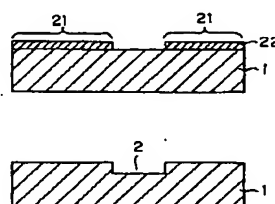
【図6】



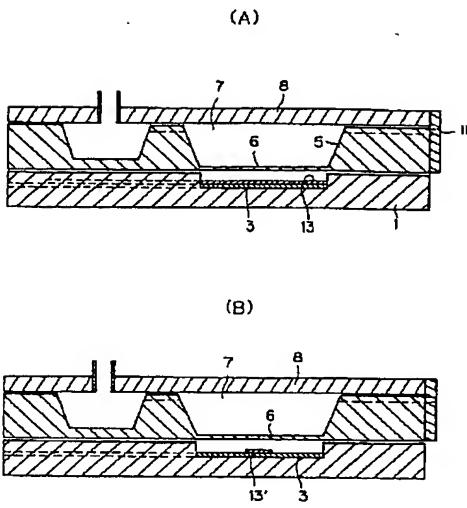
【図7】



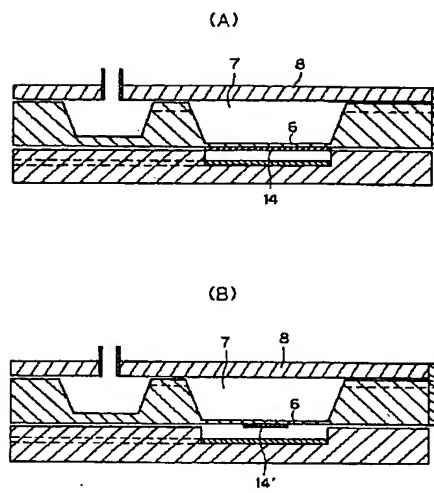
【図9】



【図4】



【図5】



【図11】

